

10
86-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Abstract of Japanese Patent No. 316,655/98

Title of the Invention: Manufacture of substituted indolenines as intermediates for cyanine dyes

Abstract: Title compds. I [$X = H$, halo, (substituted) linear or branched alkyl;

(substituted) linear or branched alkoxy], (substituted) aryl, etc.; R_1-R_3

$=$ alkyl, aryl, cycloalkyl; $R_2R_3 = 5-$ or $6-$ membered ring] are manufd. by

reaction of $XC_6H_4NH_2$ ($X =$ same as I) to make them acidic salts,

diazotization, reaction with reducing agents and acidic compds.,

neutralizing, and reaction with $R_3CHR_2COR_1$ ($R_1-R_3 =$ same as I) in the

presence of acidic catalysts. Thus, p-anisidine was diazotized with $NaNO_2$

in the presence of HCl at $0-5^\circ$ for 1 h, reduced with $SnCl_2$ in the

presence of HCl at $0-5^\circ$ for 1 h, neutralized with $NaOH$, and

condensed with 3-methyl-2-butanone in the presence of $AcONa$ and $AcOH$ under

reflux for 3 h to give 77.1% 5-methoxy-2,3,3-trimethylindolenine.

AL

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 3 1 6 6 5 5

(43) 公開日 平成 10 年 (1998) 12 月 2 日

(51) Int. Cl. ⁶
C07D209/08

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C07D209/08

AL

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 9 - 1 4 4 6 5 8

(22) 出願日 平成 9 年 (1997) 5 月 19 日

(71) 出願人 000214537

長谷川香料株式会社

東京都中央区日本橋本町 4 丁目 4 番 1 4 号

(71) 出願人 597077469

丸紅ケミックス株式会社

東京都中央区八丁堀 2 丁目 23 番 1 号

(71) 出願人 000153096

株式会社日本感光色素研究所

岡山県岡山市藤田 564 番地の 176

(72) 発明者 松井 正直

東京都杉並区堀之内 1 丁目 9 番 12 号

(74) 代理人 弁理士 小林 正明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 置換インドレニンの製造方法

(57) 【要約】

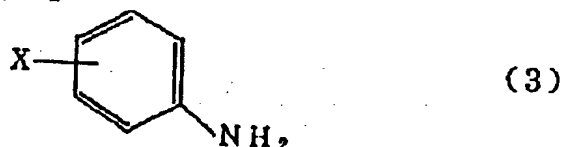
【課題】 少ない工程で、かつ安価な原料を使用して高収率で置換インドレニンを合成する工業的に有利な製造方法を提供する。

【解決手段】 芳香族アミン類と α 位が 2 級の炭素原子からなるケトン類とを反応させることにより、一工程で、安全に且つ安価にしかも高純度、高収率に置換インドレニンを合成することを特徴とする、工業的に有利な置換インドレニンの製造方法を提供する。

【特許請求の範囲】

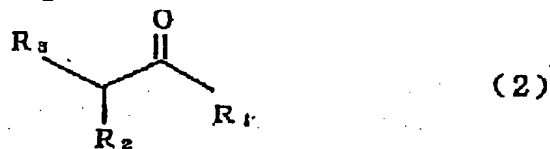
【請求項1】 下記一般式(3)

【化1】



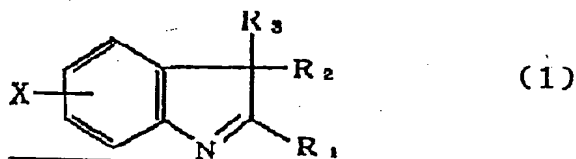
(式中、Xは水素原子、ハロゲン原子、直鎖状または分岐若しくは置換基を有するアルキル基、直鎖状または分岐若しくは置換基を有するアルコキシル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、スルホニル基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、スルホン酸基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基を示す)で表される芳香族アミン類を酸性塩とした後、ジアゾ化し、次いで還元剤及び酸性物質と反応させた後中和し、得られた反応生成物を下記一般式(2)

【化2】



(式中、R₁、R₂、R₃はそれぞれ同一又は異なってもよい、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基のいずれかを示し、また、R₁とR₃は結合して五員環または六員環の環状構造を形成していてもよい)で表されるα位が2級の炭素原子からなるケトン類と酸触媒の存在下

【化3】



(式中、Xは水素原子、ハロゲン原子、直鎖状または分岐若しくは置換基を有するアルキル基、直鎖状または分岐若しくは置換基を有するアルコキシル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、スルホニル基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、スルホン酸基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基を示し、また、R₁、R₂、R₃はそれぞれ同一又は異なってもよい、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基のいずれかを示し、また、R₂とR₃は結合して五員環または六員環の環状構造を形成していてもよい)で表される置換インドレニンを得ることを特徴とする置換インドレニンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、染料及び写真工業における電子供与性無色染料、或いは、光記録媒体などの光記録用色素の重要な合成中間体として有用な置換インドレニンを製造する方法に関する。さらに詳しくは置換インドレニンを一工程で製造できる製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、インドレニンの合成法としては、フィッシャーのインドール合成法が知られている〔ヘテロサイクリック ケミストリー (HETEROCYCLIC CHEMISTRY) 3巻 330頁〕。この合成法は、ヒドラジン誘導体とα位が2級の炭素原子からなるケトンとを反応させてヒドラゾンを得、このものを塩化亜鉛の存在下に加熱して脱アンモニアすることによりインドレニンを得る方法である。また、ヒドラジン誘導体を経由しないで、芳香族アミンと第3級ヒドロキシケトンとを縮合する方法も知られている(特開昭50-140440号公報、特開昭54-117470号公報)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述のフィッシャーによる合成法においては、まず芳香族アミンからヒドラジン誘導体を合成し、次に、このヒドラジン誘導体からヒドラゾン誘導体に導き、更にこのヒドラゾン誘導体を脱アンモニアしてインドレニンを合成するものであり、反応を三段階の反応系で分けて行うものであって、工程数が長く、しかもヒドラジン誘導体は有毒であり、爆発性を有するものもある。このため、その取り扱いが極めて複雑であり、更に収率も必ずしも満足できないなどの課題がある。また、第3級ヒドロキシケトンを用いる方法も、第3級ヒドロキシケトンが比較的高価であるなど、いずれも工業的に有利な方法とは言えない。

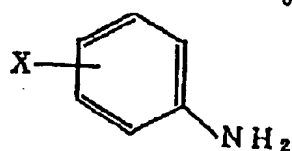
【0004】置換インドレニンは染料や写真工業における感熱紙、感光感圧紙等の電子供与性無色染料、或いは、光記録媒体などの記録材料用色素であるシアニン色素の合成中間体としてますます需要が増大している。従って、安全衛生上問題もなく、短工程で且つ安価な原料を使用して、高収率で置換インドレニンを合成する工業的に有利な製造方法が求められている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような従来技術の課題を改善する工業的に有利な置換インドレニンの製造方法について鋭意検討した結果、下記式(3)

【0006】

【化4】



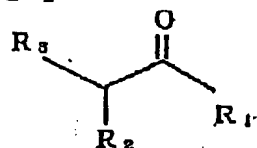
(3)

【0007】(式中、Xは水素原子、ハロゲン原子、直鎖状または分岐若しくは置換基を有するアルキル基、直鎖状または分岐若しくは置換基を有するアルコキシル基、置換基を有してもよいアリアル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、スルホニル基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、スルホン酸基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基を示す)

【0008】で表される芳香族アミン類を酸性塩とした後、ジアゾ化し、次いで還元剤及び酸性物質と反応させた後中和し、得られた反応生成物を下記一般式(2)

【0009】

【化5】

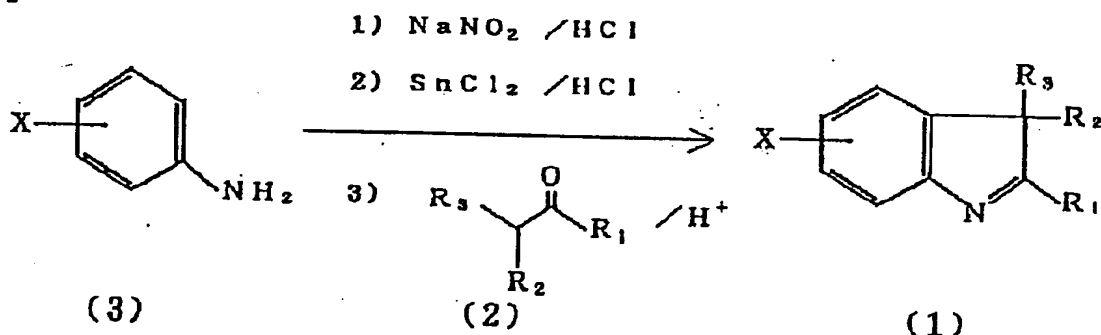


(2)

【0010】(式中、R₁、R₂、R₃はそれぞれ同一又は異なってもよい、アルキル基、アリアル基、シクロアルキル基のいずれかを示し、また、R₂とR₃は結合して五員環または六員環の環状構造を形成していてもよい)

【0011】で表されるケトン類と酸触媒の存在下に反応させ、下記一般式(1)

【0012】



(3)

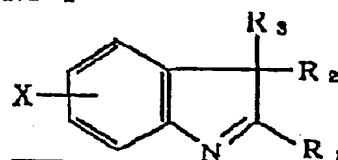
(2)

(1)

【0017】(式中、X及びR₁、R₂、R₃は前記した通り)

【0018】上記のように本発明によれば、式(3)で表される芳香族アミン類を例えば塩酸の存在下に亜硝酸ソーダでジアゾ化し、次いで例えば、塩化第一錫のような還元剤及び塩酸と反応させた後、酸を中和し、ついで式(2)で表されるα位が2級の炭素原子からなるケトン類と酸触媒の存在下に加熱反応させることにより、工業的に有利に下記式(1)の置換インドレニンが高収率、高純度に製造される。

【化6】



(1)

【0013】(式中、Xは水素原子、ハロゲン原子、直鎖状または分岐若しくは置換基を有するアルキル基、直鎖状または分岐若しくは置換基を有するアルコキシル基、置換基を有してもよいアリアル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、スルホニル基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、スルホン酸基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基を示し、また、R₁、R₂、R₃はそれぞれ同一又は異なってもよい、アルキル基、アリアル基、シクロアルキル基のいずれかを示し、また、R₂とR₃は結合して五員環または六員環の環状構造を形成していてもよい)

【0014】で表される置換インドレニンを同一反応系内で一工程で容易にしかも高収率で得ることができることを見出し本発明を完成した。

【0015】

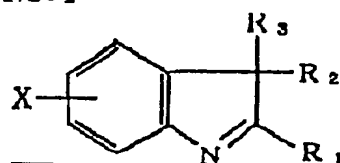
【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について説明する。本発明の置換インドレニンは芳香族アミン類とα位が2級の炭素原子からなるケトン類とを原料として、一工程で安全衛生上問題もなく、安価かつ容易な方法で高純度、高収率に合成できる。本発明の製造方法を反応工程図で示せば、例えば以下のように表すことができる。

【0016】

【化7】

【0019】

【化8】



(1)

【0020】(式中、X及びR₁、R₂、R₃は前記した通り)

【0021】なお、Xが表す直鎖状または分岐若しくは

ーブタノンを原料として、実施例1と全く同様に操作して、5-n-ブチル-2, 3, 3-トリメチルインドレニンを得た。

沸点: 125~136°C/3mmHg。収率81%。

【0035】実施例3

<3, 3-ジエチル-5-メトキシ-2-メチルインドレニンの製造> p-アニシジンと3-エチル-2-ペンタノンを原料として、実施例1と全く同様に操作して、3, 3-ジエチル-5-メトキシ-2-メチルインドレニンを得た。

沸点: 121~125°C/3mmHg。収率79%。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、芳香族アミン類と α 位が2級の炭素原子からなるケトン類とを反応させることにより、感熱紙、感光感圧紙等の記録材料用電子供与性無色染料、或いは、光記録媒体などの記録材料用色素であるシアニン色素の合成中間体として有用な置換インドレニンを、一工程で、安全に且つ安価に、しかも高純度、高収率に合成できる工業的に有利な製造方法が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 川野辺 恒夫

神奈川県川崎市中原区荻宿335 長谷川香料株式会社技術研究所内

(72)発明者 高沢 治

神奈川県川崎市中原区荻宿335 長谷川香料株式会社技術研究所内

(72)発明者 立原 徹

神奈川県川崎市中原区荻宿335 長谷川香料株式会社技術研究所内

(72)発明者 田中 大文

東京都中央区八丁堀2丁目23番1号 丸紅ケミックス株式会社内

(72)発明者 岡崎 庸樹

岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社日本感光色素研究所内

(72)発明者 大賀 則夫

岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社日本感光色素研究所内